

DERWENT-ACC-NO: 2001-541312

DERWENT-WEEK: 200160

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ink receiving element, includes base material which does not have ink acceptability, and ink accepting layer of transparent film formed by polymerization of monomer which has hydrophilic groups

INVENTOR: FUKUSHIMA, M; TAKIZAWA, M

PATENT-ASSIGNEE: CITIZEN WATCH CO LTD[CITL]

PRIORITY-DATA: 1999WO-JP07164 (December 21, 1999)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES |
|-----------------|---------------|----------|-----------------|
| MAIN-IPC | | | |
| WO 200145957 A1 | June 28, 2001 | J | 044 B41M 005/00 |

DESIGNATED-STATES: JP US

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|----------------|-----------------|----------------|-------------------|
| WO 200145957A1 | N/A | 1999WO-JP07164 | December 21, 1999 |

INT-CL (IPC): B41J002/01, B41M005/00

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200145957A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Ink receiving element includes a base material which does not have ink acceptability. On the printing surface of the element, an ink accepting layer is provided which is based on a transparent film forming polymer, formed by polymerization of a monomer which is water soluble and has hydrophilic

groups in the molecule.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIM is also included for a method of printing on the element by printing by an ink-jet method using an aqueous ink on the printing surface of the ink receiving element.

USE - The element can be used for e.g. the dial plate of a clock, the scale plate of a measuring instrument, an operation plate, the scale plate of a speed meter etc. of an automobile or motorcycle.

ADVANTAGE - Ink absorption is improved, and high print quality, transparency and environmental resistance are good.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Figure 1 shows the ink receiving element.

Substrate 1

Ink Accepting Layer 2

Ink Drops 9

Ink Receiving Element 10

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/13

TITLE-TERMS: INK RECEIVE ELEMENT BASE MATERIAL INK ACCEPT INK
ACCEPT LAYER

TRANSPARENT FILM FORMING MONOMER HYDROPHILIC GROUP

DERWENT-CLASS: A97 G05 P75 T04

CPI-CODES: A12-W07F; G05-F03;

EPI-CODES: T04-G02E;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83
F70

F93 ; H0000 ; P0088

Polymer Index [1.2]

018 ; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83
F70

F93 ; R08767 G0817 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D54 D57 D58 D87 F70-
F94

; H0022 H0011 ; P0088

Polymer Index [1.3]

018 ; P0088*R ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; K9869
K9847 K9790

Polymer Index [1.4]

018 ; ND01 ; ND04 ; K9745*R ; K9483*R ; K9676*R ; K9712 K9676 ;
N9999 N7147 N7034 N7023 ; Q9999 Q7114*R ; B9999 B3407 B3383

B3372

; Q9999 Q8786 Q8775 ; B9999 B3383*R B3372 ; B9999 B5356 B5276 ;
K9870 K9847 K9790 ; B9999 B4397 B4240 ; B9999 B3521*R B3510

B3372

; Q9999 Q9369 ; Q9999 Q7874 ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9289

Q9212

; B9999 B4568*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-161532

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-402339

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 6 月 28 日 (28.06.2001)

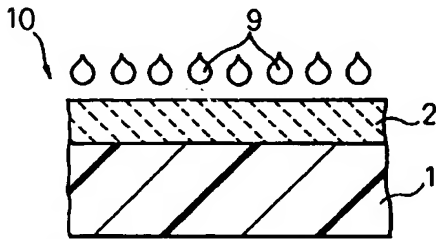
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/45957 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/00, B41J 2/01 (FUKUSHIMA, Mizue) [JP/JP]. 滝沢 真紀 (TAK-IZAWA, Maki) [JP/JP]; 〒359-8511 埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シチズン時計株式会社 技術研究所内 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP99/07164
- (22) 国際出願日: 1999 年 12 月 21 日 (21.12.1999)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シチズン時計株式会社 (CITIZEN WATCH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0428 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福島瑞恵
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 育和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK RECEIVING ELEMENT AND METHOD FOR PRINTING

(54) 発明の名称: インク受理要素及び印刷方法



(57) Abstract: An ink receiving element having a substrate which exhibits no acceptability for ink, characterized as comprising, formed on the printing plane thereof, an ink-accepting layer containing, as a main component, a transparent and film-formable polymer prepared by polymerization of a monomer which is water-soluble and has a hydrophilic moiety in the molecule thereof. The ink receiving element can be suitably used, for example, for a dial plate of a clock, a scale plate of a measuring instrument, a plate for operation, and a scale plate of a speed meter or the like of an automobile or a motorcycle.

(57) 要約:

自体インク受容性を有しない基材を含むインク受理要素であって、そのインク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層が設けられていることを特徴とするインク受理要素。このインク受理要素は、例えば、時計の文字盤、計測機器等の目盛り板、操作盤等、そして自動車、オートバイ等の速度計などの目盛り盤などとして使用することができる。



WO 01/45957 A1

明 細 書

インク受理要素及び印刷方法

技術分野

本発明は、インク受理要素に関し、さらに詳しく述べると、インクジェット法を使用して水性インクで印刷が可能なインク受理要素、なかんずく、プラスチック、ガラス、セラミック、金属等の自体インク受容性を有しない基材を備えたインク受理要素に関する。本発明のインク受理要素は、例えば、時計の文字盤、計測機器等の目盛り板、操作盤等、そして自動車、オートバイ等の速度計などの目盛り盤などとして使用することができる。本発明は、また、このようなインク受理要素において印刷を行う方法に関する。なお、本願明細書では、「印刷」と同様な意味で「印字」なる語も使用する。

背景技術

現在、インクジェット法が印刷技術あるいは記録技術として広く使用されていることは、周知の通りである。例えば、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ、ファクシミリ装置などのオフィスオートメーション機器や医療用計測機器などの各種の計測機器などにおいて、それらの機器からの出力情報を記録紙に印刷するために、インクジェット法を利用したプリンタ、インクジェットプリンタが広く使用されている。インクジェットプリンタは、例えば、記録紙として普通紙を利用できるのでランニングコストが安い、転写、定着等の追加の工程を必要としない、カラー化容易で、鮮明なカラー印刷が可能である、などの多くの長所を備えている。

インクジェットプリンタは、通常、それに使用するインクの特徴

や印字のメカニズムなどを考慮して、普通紙等の紙に印刷が行われているが、近年になって、紙以外の記録媒体（本願明細書では、このような媒体を「インク受理要素」と呼ぶ）、例えば、金属、ガラス、プラスチック等の硬質の材料のシート、板などにも印刷が行われるようになってきている。

しかしながら、上記したような硬質の材料はインクジェットインクに濡れにくく、したがってインクを固着させにくいので、いろいろな改良が試みられている。例えば、特公昭 5 5 - 3 4 7 1 2 号公報は、水溶性インクを使用したインクジェット記録方式において、被記録体にあらかじめ水溶性塗料を塗布しておき、その表面が指触乾燥しないうちにインクジェット記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方式を開示している。すなわち、この方式は、塗料の水分が十分に存在する間に水溶性インクを吹き付けることで、そのインクの滲み現象を活用し、記録の太さの改善とインク粒子の濡れ性の向上を図っている。

また、特公昭 5 5 - 3 4 7 1 3 号公報は、吸収性のない基材上に、顔料容積濃度 2 0 % 以上のエマルジョン系塗料を塗布、乾燥後、不乾性インク粒子を内径約 1 0 ~ 4 0 0 μ m の細いノズルから高速、連続的かつ安定に噴射し、インクジェット記録することを特徴とするジェット印刷方法を開示している。すなわち、この方法は、顔料濃度の高い多孔質の塗膜を形成することで、塗膜の表面及び内部に対するインクの容易な拡散を図っている。

さらに、特公昭 6 0 - 2 7 5 8 9 号公報は、インクジェット法によってプラスチックシート面に画像を形成する方法において、インクの着色剤の成分の一部又は全部として昇華性染料を用いるとともに、分散媒体として紫外線で硬化が進行する樹脂を用い、画像形成後にシートへの紫外線の照射と、シートの加熱による昇温とを同時

又は連続して行うことによって定着を行うことを特徴とするプラスチックシートへの画像形成方法を開示している。すなわち、この方法は、特に昇華性染料を用いることでプラスチックシートへの浸透性の向上を図るとともに、その染料の分散媒体として紫外線硬化型樹脂を用いることで、紫外線の照射と熱定着の併用の結果、プラスチックシートに対する耐摩耗性の付与を図っている。

さらにまた、特開平 9-314986 号公報は、基材アルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を有し、さらに該皮膜上にインク吸収性に優れたインク受容層を形成したことを特徴とするインクジェット記録用アルミニウム板を開示している。インク受容層は、ポリビニルアルコール、アクリル酸エステル重合体、カルボキシメチルセルロース、デンプン、カゼイン等の水溶性ポリマーから、7~15 μ m の膜厚で形成される。この発明のアルミニウム板は、基材アルミニウム板とインク受容層の間に陽極酸化皮膜を形成することで、基板に対するインク受容層の密着強度の向上と基板におけるサビ等の変質の防止を図っている。

ところで、各種の時計の文字盤などを製造する場合には、通常、下色塗装を施した金属板又はプラスチック板の表面に、油性インクを使用して、タコ印刷、スクリーン印刷などで所定の文字や記号などを印刷している。この方法は、しかし、煩雑であり、製造コストも嵩むので、図柄や文字、記号などの印刷に上記したようなインクジェット法を採用することが望ましい。インクジェット法は、先にも説明したように、カラー化が容易で、鮮明なカラー印刷が可能である、などの長所を有するからである。

文字盤などの製造において、図柄等をインクジェット法で印刷する場合、いくつかの要件を満足させなければならない。第 1 の要件は、金属板、プラスチック板等の自体インク受容性を有しない基材

が使用されるので、その表面に、インクジェット法に適した水性のインクが完全に受理され、固着されなければならないということ、換言すると、基材に向けて噴射したインクがその表面に付着しなかったり、その表面で流れたり、乾燥後のインクが容易に拭き取り可能であってはならないということである。

この第1の要件を満足させるために、基材上にインク受容層を設けることが考えられるが、インク受容層はまた、下記のような重要な要件を満足させなければならない。

1. 透明であること

意匠性などの向上のために下地の質感が重要なファクタとなるので、文字板塗装面や金属光沢を反映するのに十分な程度の透明性があることが必要である。したがって、通常ならば、インクの吸収速度及び吸収量の向上のためには多孔質の充填材粒子を透明なバインダ樹脂中に分散させてインク受容層を構成するのが好適であるが、この方法は、透明性を阻害するので、採用することができない。

2. インクの吸収性、定着性が良好であり、滲みや混色を生じないこと

このような要件が満たされないと、高印刷品質を得ることができないばかりでなく、歩留りの低下も甘受しなければならない。

3. 耐環境性に優れること

時計の文字盤などは、過酷な環境にさらされることが多いので、高レベルの耐環境性を有していることが必須である。例えば、少なくとも、下記のような環境試験に合格することが必要である。なお、それぞれの環境試験は、以下において詳細に説明する。

①耐湿性試験… 40℃／90％RH（相対湿度）、100時間

②耐光性試験（ドライとウェット）…

サンシャインウェザーメーター、100時間

③密着性試験（碁盤目試験）…

J I S D 0 2 0 2 8 . 1 2 に準ずる

しかしながら、本発明者の知る限り、文字盤などの図柄等をインクジェット法で印刷する場合に、上述のような要件を満足させ得るインクジェット印刷法は、いまだ提案されておらず、また、そのような印刷法に好適なインク受理要素も提案されていない。また、先に参照して説明したインクジェット印刷法も、これらの要件を満足させることができない。

例えば、特公昭 5 5 - 3 4 7 1 2 号公報の方法では、被記録体にあらかじめ水溶性塗料を塗布して、本発明で言うインク受容層に相当する塗膜を形成しているが、この塗膜は、着色されているので、透明性などのインク受容層の要件を満たさないばかりか、意匠性等の向上に寄与し得る下色塗装の存在を否定してしまう。また、この方法では、塗膜の表面が指触乾燥しないうちにインクジェット記録を行うという特別な工程を必須としているので、記録プロセスの煩雑化及び装置の複雑化を避けることができない。

特公昭 5 5 - 3 4 7 1 3 号公報の方法も同様な問題点を抱えている。すなわち、この方法では、文字盤などの印刷に先がけて高顔料容積濃度の塗料を塗布、乾燥しており、これにより得られる着色塗膜が、本発明で言うインク受容層に相当するからである。

また、特公昭 6 0 - 2 7 5 8 9 号公報の画像形成方法では、本発明で言うインク受容層に相当する透明な塗膜を有しないので、それに由来する作用効果を期待することができない。また、この方法は、基材がプラスチックシートに限定されているので、汎用性にも欠けている。

同様に、特開平 9 - 3 1 4 9 8 6 号公報のインクジェット記録用アルミニウム板も、基材がアルミニウム板に限定されているという

点で汎用性に欠けている。この欠点に加えて、使用されているインク受容層が、極く一般的な水溶性ポリマーからなるので、得られる作用効果はインク吸収性の向上のみであり、高印刷品質、透明性、耐環境性等の要件を満足させることができない。また、陽極酸化皮膜を介在させる必要があるので、下色塗装の効果は陽極酸化皮膜に由来する色の効果に限定され、本発明者らが期待する質感の反映を得ることができない。

発明の開示

本発明の目的は、自体インク受容性を有しない基材を備えたインク受理要素であって、特にインクジェット法に適したインク受理要素を提供することにある。

本発明のもう1つの目的は、多孔質の充填材粒子を透明なバインダ樹脂中に分散させてインク受容層を形成しなくとも、それと同等もしくはそれ以上の、インクの吸収速度及び吸収量の向上を図ることのできるインク受理要素を提供することにある。

本発明のもう1つの目的は、下地として下色塗装がある場合に、その塗装面や金属光沢を反映することができ、高印刷品質を実現することができ、しかも耐環境性に優れたインク受理要素を提供することにある。

本発明のさらにもう1つの目的は、基材の上にインク受容層を設ける場合に、基材に対するインク受容層の密着強度が大きなインク受理要素を提供することにある。

また、本発明のもう1つの目的は、自体インク受容性を有しない基材を備えたインク受理要素において高品質の印刷をインクジェット法で行う方法を提供することにある。

本発明のこれらの目的及びその他の目的は、以下の詳細な説明か

ら容易に理解することができるであろう。

本発明は、その1つの面において、自体インク受容性を有しない基材を含むインク受理要素において、前記インク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層が設けられていることを特徴とするインク受理要素を提供する。

本発明は、そのもう1つの面において、自体インク受容性を有しない基材を含むインク受理要素に印刷を行う方法において、

前記インク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層を設けた後、水系インクを使用して、インクジェット法により印刷を行うことを特徴とする印刷方法を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明によるインク受理要素の好ましい1実施形態を示した断面図であり、

第2図は、本発明によるインク受理要素のもう1つの好ましい実施形態を示した断面図であり、

第3図は、本発明によるインク受理要素のもう1つの好ましい実施形態を示した断面図であり、

第4図は、本発明によるインク受理要素のさらにもう1つの好ましい実施形態を示した断面図であり、

第5図は、本発明のインク受理要素のインク受容層に含まれるフィルム形成性重合体の1構造例を示した模式図であり、

第6図は、第5図のフィルム形成性重合体の具体例を示す化学式

であり、

第 7 図は、本発明のインク受理要素のインク受容層に含まれるフィルム形成性重合体のもう 1 つの構造例を示した模式図であり、

第 8 図は、第 7 図のフィルム形成性重合体の形成に用いられる架橋性モノマーの具体例を示す化学式であり、

第 9 図は、フィルム形成性重合体の形成に併用される光硬化型重合体の重合の前後の挙動を示した模式図であり、

第 10 図は、本発明によるインクジェット印刷方法の好ましい 1 実施形態を順を追って示した断面図であり、

第 11 図は、親水性の評価に用いられた動的接触角の測定方法を示した模式図であり、

第 12 図は、紫外線－オゾン処理の時間と動的接触角の関係をプロットしたグラフであり、そして

第 13 図は、紫外線－オゾン処理の時間と色差 ΔE^*_{ab} の関係をプロットしたグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明によるインク受理要素は、少なくとも、基材と、その基材の印刷面（ここに、所望とする印刷が施される）に設けられたインク受容層とから構成される。インク受容層は、通常、基材の片面のみに設けられるけれども、必要ならば、基材の両面に設けられていてもよい。

第 1 図は、本発明のインク受理要素の典型例を示したものである。インク受理要素 10 において、その基材 1 の片面にインク受容層 2 が直接的に設けられている。インク受容層 2 には、インクジェットプリンタ（図示せず）から飛翔してきたインク滴 9 が吹き付けられる。ここで、基材 1 は、いかなる材料から、いかなる形態で形成

してもよいが、先の説明からも理解されるように、例えば紙あるいはそれに類する記録紙のような、それ自体で十分なインク受容性を有しているものは対象から外される。図示の例では、プラスチック材料製の基材が使用されている。

本発明の実施において、基材 1 として適当な材料は、プラスチック材料、例えばポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、フェノール樹脂など、ガラス、例えば酸化物ガラス、珪酸塩ガラスなど、セラミック、金属、例えばアルミニウム、スチール、銅、チタンなど、木材などである。なお、本発明の実施に使用する基材は、それ自体がインク受容性を有していないものであって、本発明の効果に悪影響を及ぼさない限りにおいて、上記した以外の材料からできていてもよい。

基材 1 の形状は、第 1 図に示したようなシートの他に、板（プレート）、ブロック、球、円柱などであることができ、場合によっては、その印刷面に凹凸模様などが施されていてもよい。また、したがって、基材 1 の大きさも、目的とする印刷物に応じて任意に変更可能である。

インク受容層 2 は、まず、透明であることが必須である。これは、もしもそれが半透明あるいは不透明であったり着色されているとすると、下地の質感を反映して意匠性などの向上を図ることができないからである。例えば、時計の文字盤などの場合には、金属板やその上に設けられた下色塗装（塗膜）があって、その上にさらに図柄や文字、記号などが印刷されるわけであるけれども、インク受容層が透明でないと、金属光沢や下色塗装面を反映して質感を向上させることができなくなる。したがって、本発明で使用されるインク受容層 2 には、従来の技術でインク吸収速度及び吸収量の増大のために一般的に混入されている多孔質の無機材料粒子などの充填材が

含まれない。もちろん、インク受容層 2 は、その透明度に悪影響がでない範囲で、適当量の添加剤、例えば塗布助剤などを任意に含んでいてもよい。インク受容層 2 の透明度は、通常、波長 500 nm の光の透過率についてみた場合（分光光度計で測定）、90%もしくはそれ以上であることが好ましく、さらに好ましくは、95%もしくはそれ以上である。

また、インク受容層 2 は、その主成分として、水溶性でその分子中に親水部を有するモノマー（以下、「水溶性モノマー」とも呼ぶ）の重合により形成されたフィルム形成性重合体を含有することが必須である。本発明では、このような特定構造のフィルム形成性重合体からインク受容層を構成したことにより、従来のインク受容層のように充填材やその他の添加剤を混入したりその他の処理を施さなくとも、透明なフィルムを形成することができる、インクとの親和性が大であり、多量のインクをす早く吸収することができる、色の滲みや混色がない、耐環境性に優れる、などの様々な効果を得ることができる。フィルム形成性重合体は、通常、水溶性モノマー及びその他の必須成分を含む成膜組成物を用意して、その成膜組成物において前記水溶性モノマーを重合させることによって形成することができ、また、インク受容層は、かかるフィルム形成性重合体を含む樹脂溶液を基材上に塗布し、乾燥することによって形成することができる。

第 5 図は、インク受容層に含まれる、上述の水溶性モノマーに由来するフィルム形成性重合体の 1 構造例を示した模式図である。図示されるように、フィルム形成性重合体の主鎖 L の一部に親水部 A が含まれている。なお、図示の例では、フィルム形成性重合体の主鎖 L の一部に親水部 A が結合しているけれども、所期の作用効果が得られる限りにおいて、親水部 A の結合形態や量は、任意に変更可

能である。第6図は、第5図のフィルム形成性重合体の典型例である、水溶性モノマーとしてのN, N-ジメチルアクリルアミドから形成された重合体を示した化学式である。式中、nは、N, N-ジメチルアクリルアミドモノマーの繰り返し単位の数を表し、Meはメチル基を表す。この重合体の場合、それぞれのNC=Oが親水部Aとして機能することができる。

フィルム形成性重合体の形成に用いられる水溶性モノマーは、所定の要件を満足させる限りにおいて特に限定されないけれども、その分子中に含まれるべき親水部は、好ましくは、上記したようにアミド基である。したがって、本発明の実施に好適な水溶性モノマーとしては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、置換もしくは非置換のアクリルアミド化合物、例えばアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミドなど、置換もしくは非置換のメタクリルアミド化合物、例えばメタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミドなど、アクロイルモルホリンなど、あるいはその他の水溶性モノマーと共重合することで水溶性となり得る化合物、例えばジアセトンアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミドなど、を挙げることができる。このような水溶性モノマーのなかで、N, N-ジメチルアクリルアミドは、透明フィルム形成能や印字品質の面でとりわけ好適である。

水溶性モノマーに由来するフィルム形成性重合体から構成されるインク受容層2の厚さは、特に限定されるものではなく、所望とする効果や、それが受け取るべきインクの量などに応じて広い範囲で変更することができる。インク受容層2の厚さは、通常、数 μm ～

50 μm の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは、5～30 μm の範囲である。なお、比較的に多量のインクを受け取る必要があるような場合などには、インク受容層2の厚さは50 μm を上回ってもよい。

水溶性モノマーを重合させてそれに対応のフィルム形成性重合体を形成する工程は、基本的に、それぞれのモノマーに好適な常用の重合法を使用して実施することができる。例えば、選ばれた水溶性モノマーの所定量を重合開始剤の存在において窒素雰囲気中で50～70℃の高められた温度で反応させることによって、重合を実施することができる。また、ここで使用する重合開始剤は、好ましくは水溶性の重合開始剤である。適当な重合開始剤として、例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4, 4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物、過硫酸塩などを挙げるることができる。さらに、必要に応じて、重合促進剤やその他の添加剤を成膜組成物に添加してもよい。なお、このような水溶性モノマーの重合条件は、ポリマー化学の分野における多くの技術文献などに記載されているので、詳しくはそれらの技術文献などの記載を参照されたい。

本発明によるインク受理要素は、先に第1図を参照して説明した層構成の他に、本発明の範囲内においていろいろな層構成を有することができる。第2図～第4図は、それぞれ、本発明のインク受理要素の別の好ましい実施形態を示したものである。また、本発明のインク受理要素は、図示しないけれども、必要に応じて、インク受理要素において常用のその他の層、例えば光反射層、オーバーコー

トなどを追加的に有していてもよい。

第2図に示したインク受理要素10では、プラスチック基材1とインク受容層2の間に下色塗装3が配置されている。このような着色した下色塗装3を透明なインク受容層2の下に配置することによって、下色塗装3に由来する質感向上を達成することができる。例えば、下色塗装3としてメタリック塗装を施したりパールマイカ塗装を施したりすると、その金属光沢を透明なインク受容層2を介して視認することができ、加えて、そのなかに、後から印刷する文字、記号等が浮かび上がった構図を達成することができる。

下色塗装3の形成は、常用の技法を使用して任意に実施することができる。例えば、染料、顔料、溶剤などから構成される溶液あるいは粉体を、コーティング、塗装などによって所望の厚さ及びパターンで基材の上に塗被し、硬化させることによって形成することができる。コーティングは、例えば、ロールコート、刷毛塗りなどで行うことができ、また、塗装は、電着塗装、静電塗装などで行うことができる。必要に応じて、下色塗装に代えて、金属蒸着膜や陽極酸化膜を形成してもよい。

下色塗装3の厚さは、インク受理要素の種類などに応じて広い範囲で変更することができるが、通常、10～200 μm の範囲が好ましく、さらに好ましくは、20～100 μm の範囲である。このような下色塗装3の厚さは、採用される成膜方法の種類によっては、上記したような範囲の外側であってもよい。

第3図に示したインク受理要素10では、第2図のインク受理要素10と同様にプラスチック基材1とインク受容層2の間に下色塗装3が配置されているとともに、下色塗装3の表面にクリア塗装4が施されている。クリア塗装4には、例えば、その下地の下色塗装3の色効果などをさらに向上させる効果がある。クリア塗装は、例

例えば、ウレタン系、アクリル系、エポキシ系などのクリア塗料を塗装し、硬化させることによって行うことができる。また、必要に応じて、クリア塗料に代えて白色塗料などを使用してもよい。

本発明のインク受理要素では、上記のようにして下色塗装 3 を形成するか、さもなければ下色塗装 3 を形成した後にさらにクリア塗装 4 を形成した後、それらの塗装の有する疎水性を抑えるための親水性処理をさらに施すことが好ましい。親水性処理は、通常の親水性処理、例えば、紫外線オゾン処理、カップリング剤による処理、エッチング処理などで行うことができるが、とりわけ、紫外線オゾン処理が有用である。この処理によって、製造途中のインク受理要素の表面に高い親水性が付与されるので、その表面に対して、インク受容層をより高い密着力で付着させることができる。

第 4 図に示したインク受理要素 10 は、その基材として、プラスチック基材に代えて金属製の基材 11 を使用した例である。図示の例では、周囲に錆止めのメッキ 12 を施した真鍮製の基材 11 が使用されている。基材 11 の上には、第 2 図のインク受理要素 10 と同様に、下色塗装 3 及びインク受容層 2 が順次被覆されている。図示しないが、インク受理要素 10 は、インク受容層 2 の下地として、親水性処理を施したクリア塗装を有しているのが好ましい。

本発明のインク受理要素において最も重要な役割を担っているインク受容層は、水溶性でその分子中に親水部を有するモノマー（水溶性モノマー）の重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含有している。このフィルム形成性重合体は、典型的には、上記したように、水溶性モノマーの重合により形成された単独重合体であり、また、所望ならば、この水溶性モノマーとその他の水溶性モノマーの共重合体であってもよい。このフィルム形成性重合体に共重合体の形をとらせることによって、例えば、耐湿性の向

上、耐水性の向上、印字品質の低下の防止などの追加の効果を得ることができるからである。また、本発明のフィルム形成性重合体は、その他の重合体との混合物の形もとることができる。

本発明の好ましい態様に従うと、共重合体あるいは混合物の形をとり得るフィルム形成性重合体は、以下に示すものに限定されるわけではないけれども、

1. 水溶性モノマーと、水溶性でその分子中に親水性基を有する架橋性モノマーとの重合により形成された共重合体、

2. 水溶性モノマー由来の単独重合体と、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体の混合物、そして

3. 水溶性モノマーと、水溶性でその分子中に親水性基を有する架橋性モノマーととの重合により形成された共重合体と、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体の混合物、である。

前記第1項に記載の共重合体（以下、「第1の共重合体」と呼ぶ）は、水溶性モノマーと架橋性モノマーとの重合により形成された共重合体である。ここで使用する架橋性モノマーは、水溶性であることに加えて、その分子中に複数の架橋点を有することが必要である。架橋点は、好ましくは、その分子中に少なくとも2個が必要である。

第1の共重合体の形成に適当な、分子中に2個以上の架橋点を有する架橋性モノマーは、以下に列挙するものに限定されないけれども、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、ビスアクリルアミド酢酸、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N, N' - (1, 2-ジヒドロキシ

）エチレンビスアクリルアミド、トリアクリルホルマールなどの、アクリルアミド系又はメタクリルアミド系の架橋性モノマーを包含する。また、このような架橋性モノマーに代えて、分子中に２個以上の架橋点を有しかつ、同時に、少なくとも分子中に複数個のエチレングリコール鎖及び（又は）プロピレングリコール鎖を有する水溶性のアクリルエステル又はメタクリルエステルモノマー、例えば、ジアクリルエステル、ジメタクリルエステル、トリアクリルエステル、トリメタクリルエステルなどを使用してもよい。

第１の共重合体の形成のための重合は、先に説明した単独重合体の形成の場合と同様、従来常用の重合法を使用して、一般的な重合条件で実施することができる。

第７図は、前記水溶性モノマーと上述の架橋性モノマーの共重合に由来する第１の共重合体（フィルム形成性共重合体）の１構造例を示した模式図である。図から理解されるように、この共重合体の場合、第５図に示した線形構造をもった単独重合体とは異なって、３次元構造を有している。すなわち、共重合体の主鎖Ｌに親水部Ａが結合していることに加えて、水溶性モノマーと架橋性モノマーの共重合により主鎖Ｌどうしを親水性基Ｂを有する架橋性モノマーが橋渡しをして架橋構造を提供している。第８図は、第１の共重合体の形成に際して架橋性モノマーとして有用なポリエチレングリコールジアクリレートの化学式である。このような架橋性モノマーの導入は、耐水性の付与とともに、印字品質の低下を防止するのに有効である。特に、分子中にエチレングリコール鎖、すなわち、第８図の式中の親水性基Ｂ、を有するものは、水性顔料系インクとのなじみがよいので、高められた印字品質の獲得に有用である。

前記第２項に記載の重合体の混合物（以下、「第２の混合物」と呼ぶ）は、水溶性モノマーを重合させてフィルム形成性重合体を形

成した後に、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光重合性（光硬化型）重合体をさらに添加することにより調製した混合物であり、また、前記第3項に記載の重合体の混合物（以下、「第3の混合物」と呼ぶ）は、水溶性モノマーと、上述の架橋性モノマーとを重合させて上記第1の共重合体を形成した後に、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体をさらに添加することにより調製した混合物である。これらの重合体の混合物では、特に、光重合前は水溶性で光重合後は不水溶性（すなわち、疎水性）となる特定構造の光硬化型重合体を使用したことにより、耐湿性、そして耐水性のより一層の向上を図ることができる。

第2及び第3の混合物の形成に共通して使用することのできる光硬化型重合体は、好ましくは、紫外線硬化型重合体であり、また、かかる重合体の硬化は、それを含む樹脂溶液を基材上に塗布及び乾燥してインク受容層を形成した後に直ちに実施するのではなくて、形成されたインク受容層の上に必要な印刷を行った後に、紫外線の照射を行うことにより実施するのが好ましい。印刷前に硬化を行わせると、印刷品質に悪影響がでるからである。反対に、印刷工程の完了後に硬化を行わせると、インクを取り込んだ形で硬化が進行するので、印刷品質を高めることができる。

光硬化型重合体は、水溶性であることに加えて、その分子中に親水性基及び光反応性基（好ましくは、紫外線反応性基）を有していることが必要である。分子中に含まれるべき親水性基は、例えば、水酸基、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖などであり、1分子中に複数個が含まれていることが好ましい。また、同じく分子中に含まれるべき光反応性基は、例えば、光重合性の官能基、例えばアクリル基などであり、1分子中に複数個が含まれている

ことが好ましい。かかる光硬化型重合体の分子量は、所期の作用を奏する限りにおいて広く変動することができ、したがって、オリゴマーのように低分子量のものから、300000もしくはそれ以上の高分子量を有するものまで、任意に使用することができる。

参考までに示すと、このような光硬化型重合体は、下記のような商品名で商業的に入手可能である。

アクリル系光硬化型オリゴマー…

商品名「アロニックスTO-1321」、「アロニックスTO-1343」（いずれも、東亜合成製）

アクリル系光硬化型ポリマー…

商品名「NKポリマー B-1516S-11」（新中村化学製）

第9図は、光硬化型重合体における重合の前後の水溶性の変化を分かり易く説明した模式図である。重合前の光硬化型重合体（I）は、その主鎖中に親水性基Cを有しかつ分岐鎖として光反応性基Dを有しているので、水溶性である。しかし、印刷工程の完了後、例えば紫外線（UV）などの、光硬化型重合体の重合、そして硬化を惹起し得るような光をインク像を保持したインク受容層に照射すると、光反応性基Dが1分子中に多数存在するため、それが3次元的に架橋することから親水性部分が減少させられるので、不水溶性（すなわち、疎水性）を呈するようになる。

本発明によれば、上記したインク受理要素の他に、そのようなインク受理要素におけるインクジェット法を使用した印刷方法も提供される。本発明方法で使用されるインク受理要素は、本発明の、自体インク受容性を有しない基材を含むインク受理要素であるので、重複を避けるため、ここでの詳細な説明を省略する。

本発明の印刷方法は、その好ましい実施態様を列挙すると、次の

通りである。

(1) インク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層を設けた後、水系インクを使用して、インクジェット法により印刷を行う印刷方法において、前記インク受容層を、前記水溶性モノマー及びその他の必須成分を含む成膜組成物において、前記水溶性モノマーの単独重合により前記フィルム形成性重合体を形成し、引き続いて、得られた樹脂溶液を基材上に塗布し、乾燥することにより設ける、印刷方法。

(2) インク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層を設けた後、水系インクを使用して、インクジェット法により印刷を行う印刷方法において、前記インク受容層を、前記水溶性モノマー由来の単独重合体を含む樹脂溶液に、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体をさらに添加した後に前記樹脂溶液を基材上に塗布し、乾燥することにより設け、そして前記光硬化型重合体を印刷工程の完了後に光の照射により硬化させる、印刷方法。

(3) インク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層を設けた後、水系インクを使用して、インクジェット法により印刷を行う印刷方法において、前記インク受容層を、前記水溶性モノマー、水溶性でその分子中に親水性基を有する架橋性モノマー及びその他の必須成分を含む成膜組成物において前記水溶性モノマー及び前記架橋性モノマ

一の共重合により前記フィルム形成性重合体を形成し、引き続いて、得られた樹脂溶液を前記基材上に塗布し、乾燥することにより設ける、印刷方法。

(4) インク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層を設けた後、水系インクを使用して、インクジェット法により印刷を行う印刷方法において、前記インク受容層を、前記水溶性モノマーと水溶性でその分子中に親水性基を有する架橋性モノマーの共重合に由来するフィルム形成性重合体を含む樹脂溶液に、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体をさらに添加した後に前記樹脂溶液を基材上に塗布し、乾燥することにより設け、そして前記光硬化型重合体を印刷工程の完了後に光の照射により硬化させる、印刷方法。

(5) 前記光硬化型重合体として紫外線硬化型の重合体を使用し、印刷工程の完了後に紫外線の照射により重合及び硬化せしめる、上記第2項又は第4項に記載の印刷方法。

(6) 前記基材の印刷面に下色塗装を施してから前記インク受容層を設ける、上記第1項～第5項のいずれか1項に記載の印刷方法。

(7) 前記下色塗装を施した後、その表面にさらに親水性処理を施す、上記第6項に記載の印刷方法。

(8) 前記親水性処理が紫外線オゾン処理である、上記第7項に記載の印刷方法。

(9) 前記水溶性モノマーがN, N-ジメチルアクリルアミドのである、上記第1項～第8項のいずれか1項に記載の印刷方法。

本発明のインクジェット印刷方法は、先に第3図を参照して説明

したインク受理要素 10 と同様な構成を有する時計の文字盤における印刷を例に説明すると、次の通りである。なお、以下の説明において、それぞれの工程の括弧で括ったアルファベット記号は、第 10 図のアルファベット記号に対応している。

(A) 文字盤の下色塗装の形成

プラスチック製基材（ポリマーエステルシート）1 の片面に、文字盤の塗色を塗装し、下色塗装 3 を形成する。図示の例では、白色のウレタン塗料を静電塗装により塗装した。

(B) 下色塗装の親水処理

白色の下色塗装 3 の表面にクリア塗装 4 をさらに施す。クリア塗装 4 は、例えば、ウレタン系のクリア塗料を塗布し、乾燥して形成することができる。次いで、クリア塗装 4 に紫外線－オゾン処理を施して所定レベルの親水性を付与する。ここで、得られる親水性の評価は、第 11 図に示すように、純水の動的接触角測定（前進接触角及び後退接触角）により行う。例えば、前進接触角は、第 11 図（I）に示すように、ノズル 24 で試験板 21 の表面に純水 22 を滴下（矢印参照）して行う。純水 22 は、その供給につれて図中矢印で示すように成長する。また、後退接触角は、第 11 図（II）に示すように、上記のようにして一度形成された純水の大きな水溶 22 から、ノズル 24 によって純水を吸い上げることによって行う。図中、矢印で示すように、水が引いていく。

本発明方法の場合、前進接触角は、通常、 80° 以下が好ましく、さらに好ましくは、 60° 以下である。また、後退接触角は、通常、 40° 以下が好ましく、さらに好ましくは、 30° 以下である。

また、このような動的接触角は、紫外線－オゾン処理の時間の増加とともに低下する。添付の第 12 図は、紫外線－オゾン処理の時

間（分）と動的接触角（°）との関係をプロットしたグラフである。図中、曲線Ⅰは前進接触角（°）を表し、そして曲線Ⅱは後退接触角（°）を表す。

さらに、本発明方法に従って紫外線－オゾン処理を行う場合、それによって下色塗装が退色するのを低レベルで抑えることが好ましく、通常、退色は、色彩科学の分野で一般的なように色差 ΔE^*ab で表した場合、最高で0.5であることが望ましい。添付の第13図は、紫外線－オゾン処理の時間（分）と色差 ΔE^*ab との関係をプロットしたグラフである。なお、色差 ΔE^*ab の詳細については、CIE1976 $L^*a^*b^*$ 色差式を参照されたい。

上記した第12図及び第13図のグラフから理解されるように、本発明方法において、紫外線－オゾン処理の時間は、処理の強度などのファクタによってによって変動があるというものの、通常、2分前後の処理で効果が発現し、退色の抑制の面から、7.5分前後で処理を完了するのが好ましく、さらに好ましい処理時間は、約3～7分の範囲である。

なお、上述の工程では紫外線－オゾン処理を行ったが、その代わりにカップリング、エッチング等の通常の表面処理で親水性を付与してもよい。

（C）インク受容層の形成

水溶性モノマーと水溶性でその分子中に親水性基を有する架橋性モノマーの共重合により形成されたフィルム形成性重合体、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体（本例では、紫外線硬化型重合体を使用）及びその他の必須成分を含む透明な樹脂溶液を基材1の最上層のクリア塗膜4の上に塗布し、引き続いて、含まれる水分を蒸発するため、乾燥させる。なお、ここでは樹脂溶液の塗布にスプレーコート法を使用した。そ

の他の常用のコート法、例えばバーコート法や印刷法、例えばスクリーン印刷法などを使用することもできる。インク受容層 2、そしてインク受理要素 10 が完成する。

(D) インクジェット法による印刷

上記の工程で形成した透明なインク受容層 2 の上に、インクジェットプリンタで時計の図柄及び目盛りのフルカラー印刷を行う。ここで使用したインクは、水性顔料インクである。インク受容層 2 にインクが浸透した後、インクの水分と保湿剤成分を除くため、乾燥を行う。この乾燥は、常用の循環式恒温槽などを使用して行うことができ、通常、乾燥温度は 60℃以上及び乾燥時間は 3 時間以上である。印刷インク層 5 が形成される。

(E) 紫外線硬化処理

印刷インク層 5 を乾燥した後、紫外線硬化装置から紫外線（矢印参照）を照射し、樹脂溶液中に含まれた紫外線硬化型重合体を硬化させる。硬化条件は、用いる光重合開始剤の吸収波長にもよるが、一般的な紫外線硬化用光源（波長 300～450 nm）を用いることができる。紫外線硬化型重合体の硬化によりその重合体中にインクが取り込まれ、安定に固着された印刷インク層 5 が完成する。

さらに説明すると、本発明のインク受理要素及び印刷方法では、各種のインクを記録液として使用することができるけれども、好ましくは、水性インク、特にインクジェット記録用に設計された水性インク、なかんずく水性顔料インクを使用することができる。

水性顔料インクは、インクジェット記録用のそれに通常採用されているように、少なくとも、

分散剤、

水溶性液状媒体、

保湿剤、

顔料、そして

水、

から構成される。それぞれのインク成分は、常用のものでよく、以下にその概要を説明する。

分散剤は、顔料を一般に粒径 50 ~ 200 nm の範囲で安定に分散させるために添加されるものであり、例えば、そのような性質を具えた水溶性の樹脂や、界面活性剤でありその親水部としてカルボン酸塩基、スルホン酸塩基、磷酸塩基等の陰イオン性基やポリオキシアルキレン基等のノニオン性置換基を有するものなどを包含する。かかる分散剤は、分散させられるべき顔料の種類によっても変動するが、通常、数百~数万程度の分子量を有していることが好ましい。

水溶性液状媒体は、陰イオン性分散剤の対イオン種のひとつとして用いられるものであり、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種のアルカノールアミンを包含する。また、アルカノールアミン以外の分散剤の対イオン種としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属類、アンモニアなどを挙げるができる。その他の有用な水溶性液状媒体としては、例えば、浸透性付与剤、pH調整剤、表面張力調整剤、粘度調整剤などがある。

保湿剤は、分散系の安定性、水分蒸発後の乾燥インクの粘度などを調整するために用いられるものであり、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、1, 3-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール等のジオール類、あるいはピロリドン類を包含する。このような保湿剤は、単一種で使用してもよいが、分散系の安定性等を考慮に入れた

場合、複数種の保湿剤を混合した混合保湿剤系を使用するのが好適である。

顔料は、広範な公知の顔料のなかから、要求される色調、分散剤との適合性などの要件を満足させ得るものを選択して、適当量を使用することができる。例えば、黒色顔料の典型例はカーボンブラック、青系顔料の典型例はフタロシアニン顔料、赤系顔料の典型例はキナクリドン顔料、そして黄系顔料の典型例はアゾ顔料である。

上記したインク成分は、使用するインクジェットプリンタ、印刷物の種類などのファクタに応じて任意の割合で混合、混練して、塗布に適當の粘度を具えた溶液とすることができる。

また、本発明のインク受理要素及び印刷方法は、それぞれ、各種の印刷物の作製に有利に使用することができる。好適な印刷物は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、時計の文字盤、各種の車両や測定機器に取り付けられたメーター類の目盛り盤などである。

実施例

引き続いて、本発明をその実施例を参照して説明する。なお、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではないことを理解されたい。

例 1

80重量部の水を反応容器に入れ、窒素置換した。次いで、10重量部のアクリルアミド（アミド基を有するモノマーとして）及び0.01重量部の過硫酸アンモニウム（重合開始剤として）を添加し、60℃で45分間にわたって重合を行った。重合反応の完了後、0.7重量部のメチレンビスアクリルアミド（架橋性モノマーとして）をジメチルホルムアミドに溶解して得た溶液を添加した。2時間後、さらに0.01重量部の過硫酸アンモニウムを添加し、1

2 時間をかけて重合反応を継続した。継続した重合反応の完了後、
2. 5 重量部のアクリル系光硬化型ポリマー（商品名「NKポリマー B-1516S-11」）及び0.6重量部の光重合開始剤（商品名「イルガキュア1173」）を添加した。インク受容層形成用の透明な樹脂溶液が得られた。

例 2

前記例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例では、アクリルアミドに代えて同量の N, N-ジメチルアクリルアミドを使用し、メチレンビスアクリルアミドに代えて同量のポリエチレングリコール # 600 ジアクリレートを使用し、そしてアクリル系光硬化型ポリマーとして、「NKポリマー B-1516S-11」（商品名）に代えて、同量の「アロニックス TO-1343」（商品名）を使用した。インク受容層形成用の透明な樹脂溶液が得られた。

例 3

前記例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例では、アクリルアミドに代えて同量の N, N-ジメチルアクリルアミドを使用し、そしてメチレンビスアクリルアミドに代えて同量のポリエチレングリコール # 600 ジアクリレートを使用した。インク受容層形成用の透明な樹脂溶液が得られた。

例 4

前記例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例では、アクリルアミドに代えて同量のアクリロイルモルホリンを使用し、メチレンビスアクリルアミドに代えて同量の 2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパンを使用し、そしてアクリル系光硬化型ポリマーとして、「NKポリマー B-1516S-11」（商品名）に代えて、同量の「アロニックス TO-1343」（商品名）を使用した。インク受容層形成用の透明な樹脂溶液が得

られた。

比較例 1

80重量部の水を反応容器に入れ、窒素置換した。次いで、7重量部のビニルピロニドン、3重量部のN,N-ジメチルアクリルアミド及び0.3重量部の2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(重合開始剤として)を添加し、70℃で45分間にわたって重合を行った。透明な樹脂溶液が得られた。

比較例 2

10重量部のポリビニルアルコール(ケン化度100%、重合度1700)を90重量部の水に溶解して透明な樹脂溶液が得られた。

比較例 3

80重量部の水を反応容器に入れ、窒素置換した。次いで、10重量部のアクリルアミド及び0.01重量部の過硫酸アンモニウム(重合開始剤として)を添加し、60℃で45分間にわたって重合を行った。透明な樹脂溶液が得られた。

比較例 4

80重量部の水を反応容器に入れ、窒素置換した。次いで、10重量部のN,N-ジメチルアクリルアミド及び0.01重量部の過硫酸アンモニウム(重合開始剤として)を添加し、60℃で45分間にわたって重合を行った。重合反応の完了後、0.7重量部のメチレンビスアクリルアミド(架橋性モノマーとして)をジメチルホルムアミドに溶解して得た溶液を添加した。2時間後、さらに0.01重量部の過硫酸アンモニウムを添加し、12時間をかけて重合反応を継続した。透明な樹脂溶液が得られた。

例 5

前記例1～例4及び比較例1～4のそれぞれにおいて調製した樹

脂溶液をバーコータを用いて白色文字板に塗布し、60℃で3時間にわたって乾燥した。得られたインク受容層を下記の手順に従って試験した。

(1) フィルム特性試験

白色文字板を常温(23～25℃)、低湿度(20%以下)で1週間にわたって保存し、乾燥させた。乾燥後のインク受容層を目視により観察し、なんらの欠陥も生じないものを「○(合格)」、フィルムの剥がれや亀裂が生じたものを「×(不合格)」とした。

(2) 印字試験

水性顔料インクを搭載したインクジェットプリンタで、白色文字板上に図柄をフルカラー印刷した。印字の状態を目視により観察し、なんらの欠陥も生じないものを「○(合格)」、印字にしみや混色が生じたものを「×(不合格)」とした。

(3) 密着性試験

白色文字板に対するインク受容層の密着力を碁盤目試験(JIS D 0202 8.12による)で評価した。インク受容層にカッターで碁盤目を入れ、粘着テープを貼付した。所定の時間後に粘着テープを剥離し、インク受容層の剥離の有無を調べた。剥離がないものを「○(合格)」、剥離が認められたものを「×(不合格)」とした。

(4) 耐光性試験

白色文字板をサンシャインウェザーメーター(光源:カーボンアークランプ)に垂直置きで取り付け、ドライ条件(常湿)又はウェット条件(飽和蒸気下)で100時間放置した。放置後の白色文字板上の図柄に退色がないものを「○(合格)」、退色が認められたものを「×(不合格)」とした。

(5) 耐湿性試験

白色文字板を環境試験機（恒温恒湿槽）に水平置き及び垂直置きで設置し、40℃／90％RH（相対湿度）で100時間放置した。放置後の白色文字板上の図柄に変化がないものを「○（合格）」、絵流れ等の変化が認められたものを「×（不合格）」とした。

下記の第1表は、上記した試験（1）～（5）のそれぞれの結果をまとめたものである。

第1表

| 例の 番号 | フィルム 特性試験 | 印字 試験 | 密着性 試験 | 耐光性試験 | | 耐湿試験 | |
|----------|--------------|----------|-----------|-------|------|------|----|
| | | | | ドライ | ウェット | 水平 | 垂直 |
| 例1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 例2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 例3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | × | ○ | × | — | — | — | — |
| 比較例2 | ○ | × | ○ | — | — | — | — |
| 比較例3 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × |
| 比較例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × |

註）「—」は、測定できず、を意味する。

産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明によると、例えば、時計の文字盤、計測機器等の目盛り板、操作盤等、そして自動車、オートバイ等の速度計などの目盛り盤などとして使用することができるインク受理要素と、それを使用してインクジェット法により印刷を行う方法が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 自体インク受容性を有しない基材を含むインク受理要素において、前記インク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層が設けられていることを特徴とするインク受理要素。

2. 前記フィルム形成性重合体に追加して、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体の重合体をさらに含むことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のインク受理要素。

3. 前記フィルム形成性重合体が、前記水溶性モノマーの重合により形成された単独重合体であることを特徴とする、請求の範囲第1項又は第2項に記載のインク受理要素。

4. 前記フィルム形成性重合体が、前記水溶性モノマーと、水溶性でその分子中に親水性基を有する架橋性モノマーとの重合により形成された共重合体であることを特徴とする、請求の範囲第1項又は第2項に記載のインク受理要素。

5. 前記光硬化型重合体が、紫外線硬化型重合体であり、印刷工程の完了後に紫外線の照射を行うことにより硬化せしめられることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載のインク受理要素。

6. 前記基材の印刷面に下色塗装が施されており、これが前記インク受容層の下地としてあることを特徴とする、請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のインク受理要素。

7. 前記下色塗装に親水性処理が施されていることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載のインク受理要素。

8. 前記親水性処理が紫外線オゾン処理であることを特徴とする

、請求の範囲第 7 項に記載のインク受理要素。

9. 前記水溶性モノマーが N, N-ジメチルアクリルアミドであることを特徴とする、請求の範囲第 1 項～第 8 項のいずれか 1 項に記載のインク受理要素。

10. 前記インク受容層に印刷されるインクが水系顔料インクであり、該顔料インクがインクジェット法により印刷されることを特徴とする、請求の範囲第 1 項～第 9 項のいずれか 1 項に記載のインク受理要素。

11. 自体インク受容性を有しない基材を含むインク受理要素に印刷を行う方法において、

前記インク受理要素の印刷面に、透明であり、かつ水溶性でその分子中に親水部を有するモノマーの重合により形成されたフィルム形成性重合体を主成分として含むインク受容層を設けた後、水系インクを使用して、インクジェット法により印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

12. 前記インク受容層を、前記水溶性モノマー及びその他の必須成分を含む成膜組成物において前記水溶性モノマーの単独重合により前記フィルム形成性重合体を形成し、引き続いて、得られた樹脂溶液を前記基材上に塗布し、乾燥することにより設けることを特徴とする、請求の範囲第 11 項に記載の印刷方法。

13. 前記インク受容層を、前記フィルム形成性重合体を含む樹脂溶液に、水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体をさらに添加した後に前記樹脂溶液を基材上に塗布し、乾燥することにより設けること、及び

前記光硬化型重合体を印刷工程の完了後に光の照射により重合及び硬化させること、

を特徴とする、請求の範囲第 12 項に記載の印刷方法。

14. 前記インク受容層を、前記水溶性モノマー、水溶性でその分子中に親水性基を有する架橋性モノマー及びその他の必須成分を含む成膜組成物において前記水溶性モノマー及び前記架橋性モノマーの共重合により前記フィルム形成性重合体を形成し、引き続いて、得られた樹脂溶液を前記基材上に塗布し、乾燥することにより設けることを特徴とする、請求の範囲第11項に記載の印刷方法。

15. 前記インク受容層を、前記フィルム形成性重合体を含む樹脂溶液に水溶性でその分子中に親水性基及び光重合性の官能基を有する光硬化型重合体をさらに添加した後に前記樹脂溶液を基材上に塗布し、乾燥することにより設けること、及び

前記光硬化型重合体を印刷工程の完了後に光の照射により重合及び硬化させること、

を特徴とする、請求の範囲第14項に記載の印刷方法。

16. 前記光硬化型重合体として紫外線硬化型の重合体を使用し、印刷工程の完了後に紫外線の照射により重合及び硬化せしめることを特徴とする、請求の範囲第13項又は第15項に記載の印刷方法。

17. 前記基材の印刷面に下色塗装を施してから前記インク受容層を設けることを特徴とする、請求の範囲第11項～第16項のいずれか1項に記載の印刷方法。

18. 前記下色塗装を施した後、その表面にさらに親水性処理を施すことを特徴とする、請求の範囲第17項に記載の印刷方法。

19. 前記親水性処理が紫外線オゾン処理であることを特徴とする、請求の範囲第18項に記載の印刷方法。

20. 前記水溶性モノマーがN, N-ジメチルアクリルアミドであることを特徴とする、請求の範囲第11項～第19項のいずれか1項に記載の印刷方法。

Fig.1

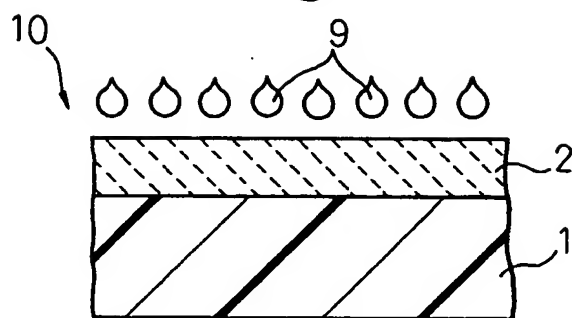


Fig.2

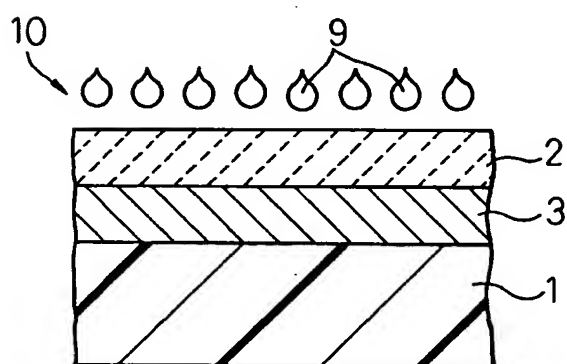


Fig.3

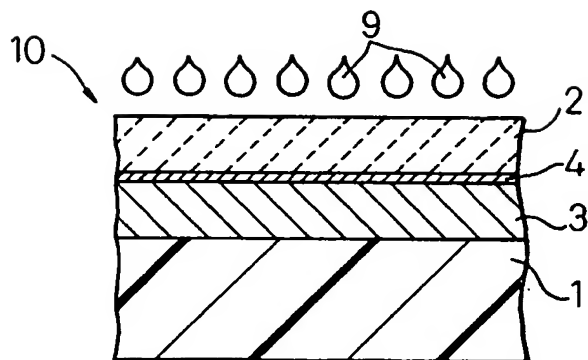


Fig.4

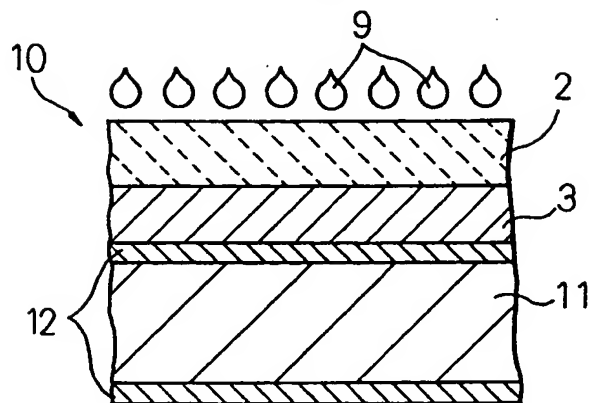


Fig.5

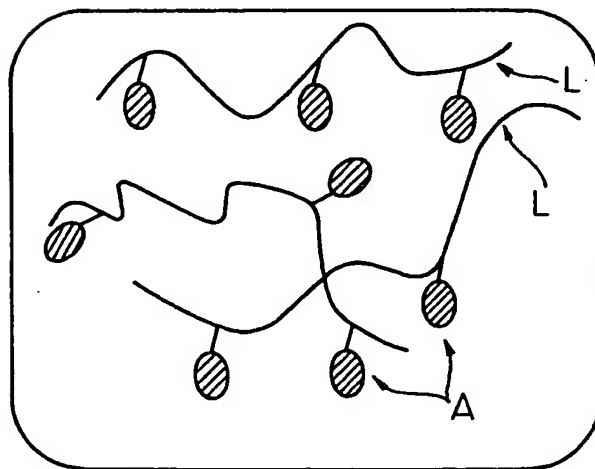


Fig.6

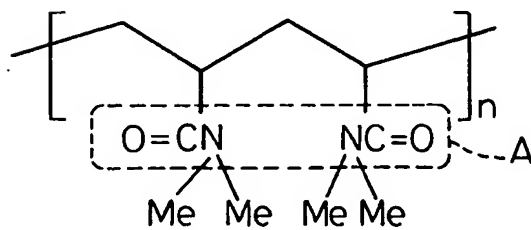


Fig.7

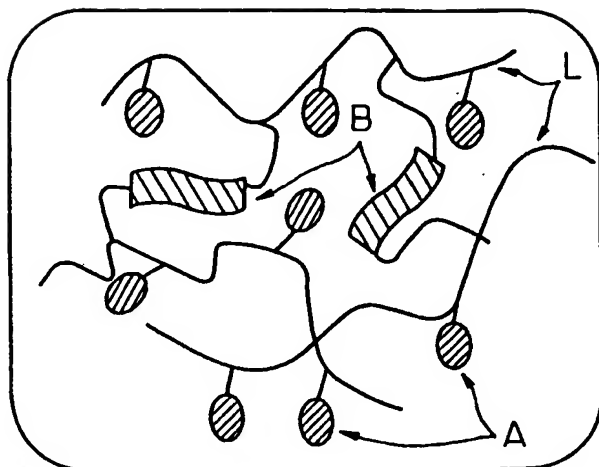


Fig.8

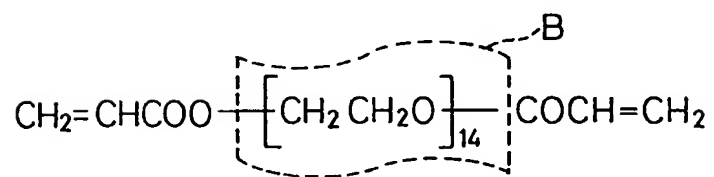


Fig.9

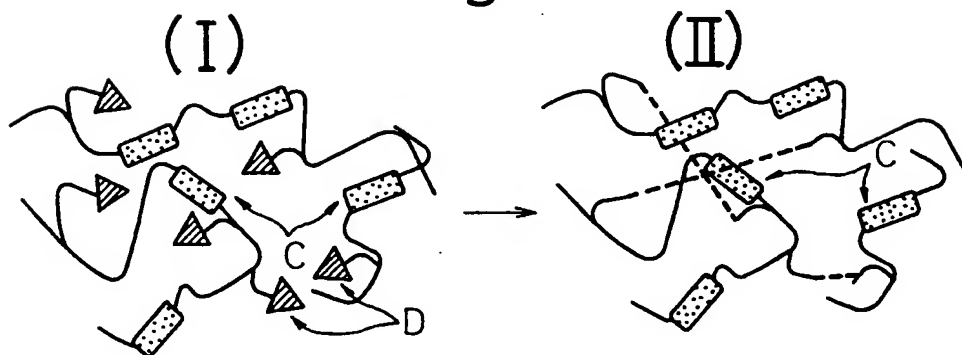


Fig.10

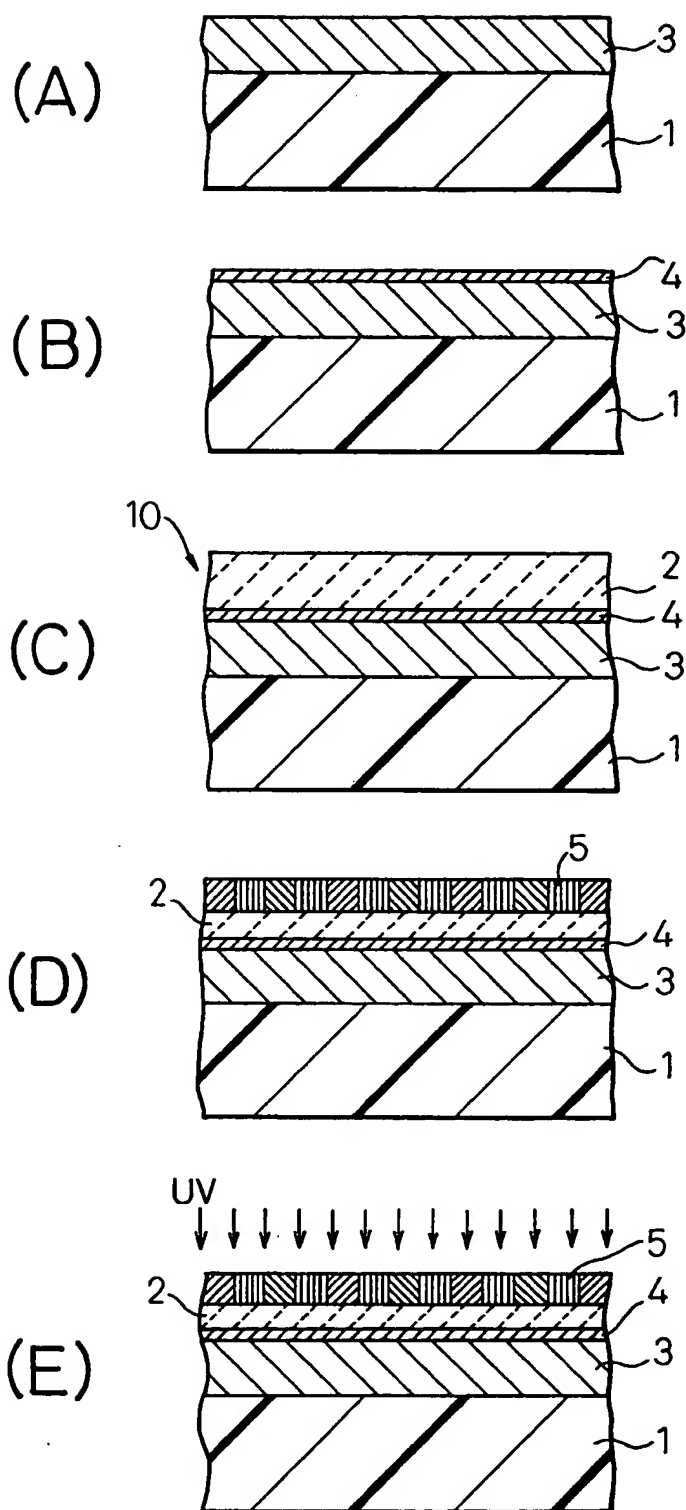


Fig.11

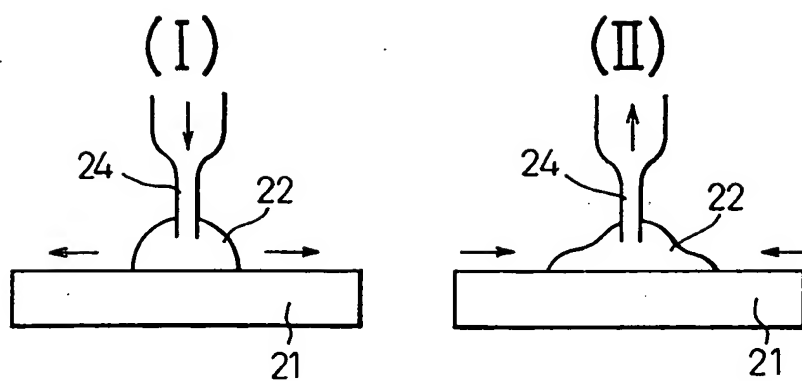


Fig.12

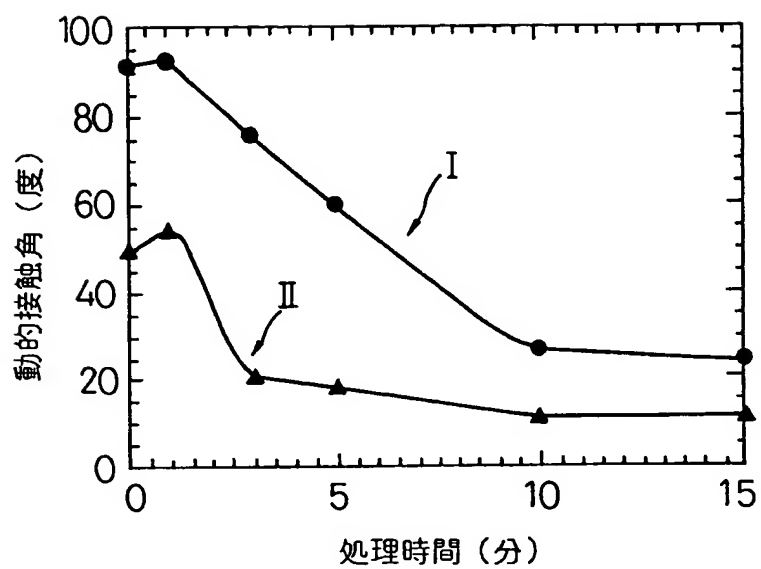
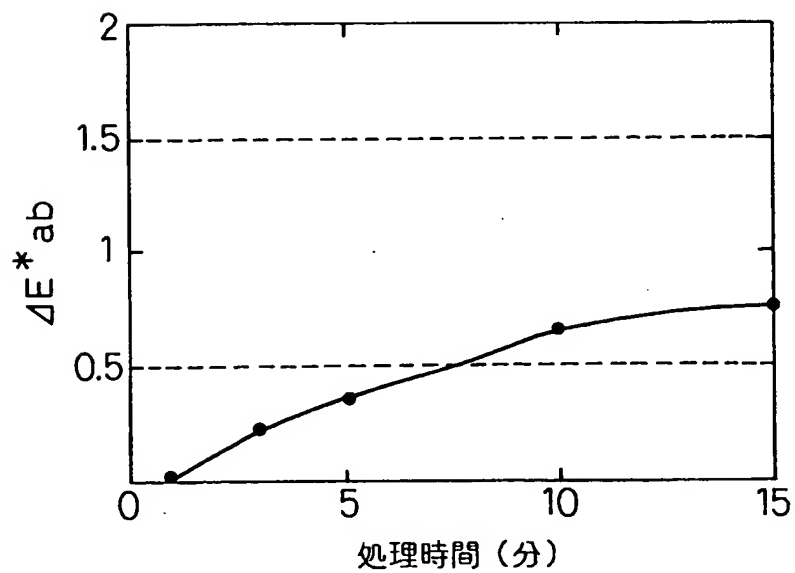


Fig.13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07164

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B41M5/00, B41J2/01 | | |
|---|---|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B41M5/00, B41J2/01 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP, 9-208609, A (Canon Inc.), 12 August, 1997 (12.08.97), | 1, 2, 4, 5, 10, 11, 14-16 |
| Y | Full text; all drawings (Family: none) | 3, 6-9, 12, 13, 17-20 |
| X | EP, 704722, A2 (CANON KK), 03 April, 1996 (03.04.96), | 1-3, 5, 11-13, 16 |
| Y | Full text; all drawings JP, 8-227011, A, Full text; all drawings & US, 5716739, A | 4, 6, 7-10, 14, 15, 17-20 |
| X | JP, 11-321082, A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.), 24 November, 1999 (24.11.99), | 1, 2, 5, 10, 11 |
| Y | Full text; all drawings (Family: none) | 3, 4, 6-9, 12-20 |
| X | US, 5989771, A (KIMOTO KK), 23 November, 1999 (23.11.99), | 1-5, 10-16 |
| Y | Full text; all drawings JP, 9-71041, A, Full text; all drawings | 6-9, 17-20 |
| X | EP, 829375, A1 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 18 March, 1998 (18.03.98), | 1, 4, 9-11, 14, 20 |
| Y | | 2, 3, 5-8, 12, |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 10 March, 2000 (10.03.00) | | Date of mailing of the international search report 21 March, 2000 (12.03.00) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-------------------------|
| | Full text; all drawings JP, 9-314991, A, Full text; all drawings & WO, 97/35730, A1 & DE, 69700647, E | 13,15-19 |
| X | JP, 9-30112, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), | 1,4,9-11,14,20 |
| Y | 04 February, 1997 (04.02.97), Full text; all drawings (Family: none) | 2,3,5-8,12, 13,15-19 |
| X | EP, 627324, A1 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 07 December, 1994 (07.12.94), | 1,4,9,10,11,14 ,20 |
| Y | Full text; all drawings JP, 6-340164, A, Full text; all drawings & US, 5439739, A & DE, 69401305,E | 2,3,5-8,12, 13,15-19 |
| X | JP, 8-230315, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 10 September, 1996 (10.09.96), | 1,4,9-11,14,20 |
| Y | Full text; all drawings (Family: none) | 2,3,5-8,12, 13,15-19 |
| X | JP, 10-81062, A (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd.), | 1,2,9-11,20 |
| Y | 31 March, 1998 (31.03.98), Full text; all drawings (Family: none) | 3-8,12-19 |
| X | JP, 10-138632, A (Kemitorekku K.K.), | 1,9-11,20 |
| Y | 26 May, 1998 (26.05.98), Full text; all drawings (Family: none) | 2-8,12-19 |
| X | JP, 10-101721, A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), | 1-4,9-14,20 |
| Y | 21 April, 1998 (21.04.98), Full text; all drawings (Family: none) | 5-8,15-19 |
| Y | JP, 10-287416, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Par. No. [0029] (Family: none) | 6,17 |
| Y | JP, 10-264368, A (Canon Inc.), 06 October, 1998 (06.10.98), Par. No.[0047] (Family: none) | 7,8,18,19 |
| Y | JP, 9-254561 A (Konica Corporation), 30 September, 1997 (30.09.97), Par. No.[0058] (Family: none) | 7,8,18,19 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------------------|
| X | J P, 9-208609, A (キャノン株式会社) 12. 8月. 1997 (12. 08. 97) | 1, 2, 4, 5, 10, 11, 14-16 |
| Y | 全文、全図 (ファミリーなし) | 3, 6-9, 12, 13, 17-20 |
| X | E P, 704722, A2 (CANON KK) 3. 4月. 1996 (03. 04. 96) | 1-3, 5, 11-13, 16 |
| Y | 全文、全図 J P, 8-227011, A, 全文、全図 &US, 5716739, A | 4, 6, 7-10, 14, 15, 17-20 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 03. 00

国際調査報告の発送日

21.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲 印.

2H 9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|---|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X Y | J P, 11-321082, A (凸版印刷株式会社) 24. 11月. 1999 (24. 11. 99) 全文、全図 (ファミリーなし) | 1, 2, 5, 10, 11 3, 4, 6-9, 12-20 |
| X Y | US, 5989771, A (KIMOTO KK) 23. 11月. 1999 (23. 11. 99) 全文、全図 J P, 9-71041, A, 全文、全図 | 1-5, 10-16 6-9, 17-20 |
| X Y | EP, 829375, A1 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 18. 3月. 1998 (18. 03. 98) 全文、全図 J P, 9-314991, A, 全文、全図 &WO, 97/35730, A1 &DE, 69700647, E | 1, 4, 9-11, 14, 20 2, 3, 5-8, 12, 13, 15-19 |
| X Y | J P, 9-30112, A (三菱製紙株式会社) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) 全文、全図 (ファミリーなし) | 1, 4, 9-11, 14, 20 2, 3, 5-8, 12, 13, 15-19 |
| X Y | EP, 627324, A1 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 7. 12月. 1994 (07. 12. 94) 全文、全図 J P, 6-340164, A, 全文、全図 &US, 5439739, A &DE, 69401305, E | 1, 4, 9, 10, 11, 14, 20 2, 3, 5-8, 12, 13, 15-19 |
| X Y | J P, 8-230315, A (日立マクセル株式会社) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96) 全文、全図 (ファミリーなし) | 1, 4, 9-11, 14, 20 2, 3, 5-8, 12, 13, 15-19 |
| X Y | J P, 10-81062, A (日東化学工業株式会社) 31. 3月. 1998 (31. 03. 98) 全文、全図 (ファミリーなし) | 1, 2, 9-11, 20 3-8, 12-19 |
| X Y | J P, 10-138632, A (有限会社ケミトレック) 26. 5月. 1998 (26. 05. 98) 全文、全図 (ファミリーなし) | 1, 9-11, 20 2-8, 12-19 |
| X Y | J P, 10-101721, A (日本化薬株式会社) 21. 4月. 1998 (21. 04. 98) 全文、全図 (ファミリーなし) | 1-4, 9-14, 20 5-8, 15-19 |
| Y | J P, 10-287416, A (三菱製紙株式会社) 20. 10月. 1998 (20. 10. 98) [0029] (ファミリーなし) | 6, 17 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P, 10-264368, A (キャノン株式会社) 6. 10月. 1998 (06. 10. 98) [0047] (ファミリーなし) | 7, 8, 18, 19 |
| Y | J P, 9-254561, A (ユニカ株式会社) 30. 9月. 1997 (30. 09. 97) [0058] (ファミリーなし) | 7, 8, 18, 19 |